BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DER

HYDROXYLAMINDERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 23. JULI 1904

VON

FRITZ BENNIGSON

AUS

BERLIN.

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

BERLIN.

PASS & GARLEB G. M. B. H.

1905.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Priv.-Doz. Dr. *H. Ley* im I. Chem. Institut der Universität Würzburg begonnen und im chemischen Laboratorium der Universität Leipzig beendet.

Mit Freuden erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Ley

für die mir bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit gewährte Unterstützung, sowie für das mir in stets reichem Masse erwiesene Wohlwollen aufrichtig zu danken.

Meinen Eltern.

I.

Ueber Knallsäure und ihre Salze.

I.

Ueber Knallsäure und ihre Salze.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigte mich in ihrem ersten Teile mit einem der einfachsten Hydroxylaminderivate, der Knallsäure, welche infolge der grundlegenden Untersuchung Nefs als das Oxim des Kohlenoxyds anzusehen ist. – Bevor auf die speziellen Untersuchungen eingegangen wird, scheint es wichtig, eine kurze Geschichte der Ansichten über die Konstitution der Knallsäure zu geben.

Durch die von Liebig und Gay Lussac 1824 ausgeführte Analyse des Knallsilbers wurde für diesen Stoff die Formel (CNOAg) festgesetzt und damit bewiesen, dass er dieselbe Zusammensetzung besitzt wie Silbercyanat. – Mit der Entdeckung dieser beiden Salze war bekanntlich die erste chemische Isomerieerscheinung aufgefunden.

Die erste Konstitutionsformel für die Knallsäure ist 1856 von Kekulé entwickelt worden, und zwar wohl auch mehr auf Grund des sogenannten chemischen Gefühls, als auf Grund exakt beobachteter Tatsachen.

Die explosiven Eigenschaften sollten von der Gegenwart einer Nitrogruppe herrühren, ausserdem

sollte eine Cyangruppe im Molekül vorhanden sein. – So konstruierte Kekulé die Formel $CNCH_2NO_2$, die lange Zeit als richtig angenommen wurde.

Die folgenden Untersuchungen auf diesem Gebiete hatten zwar neue Körper und Reaktionen, aber zunächst wenig theoretisch verwertbares Material zutage gefördert.[1])

Erst die von Steiner[2]), Ehrenburg und Carstanjen[3]) gemachte Beobachtung, dass der gesamte Stickstoff beim Behandeln des Knallquecksilbers mit Säuren in Form von Hydroxylamin austritt, hatte eine fundamentale Umgestaltung der theoretischen Auffassung zur Folge.

Steiner[2]) erklärte die Knallsäure für die einfachste gesättigte Isonitrosoverbindung

$$\begin{array}{l} C = NOH \\ \| \\ C = NOH \end{array}$$

–

In seiner Arbeit „Zur Konstitution der Knallsäure", worin die Ueberführung der Knallsäure (in Form von Knallquecksilber) in Derivate zur Isocyansäure $H.N = C = O$ bewiesen wird, drängt sich Scholl[4]) die Frage auf, ob nicht die genannte Säure dem Oxim des Kohlenoxyds, Carbonyloxim $C = NOH$ entsprechen könnte. – Später gab Scholl allerdings der alten

---

[1]) Siehe R. Scholl, Entwicklungsgeschichte und kritisch-experimenteller Vergleich der Theorie über die Natur der sogen. Knallsäure und ihrer Derivate pg. 31 [1893].

[2]) B. 16, 1484; 2419

[3]) J. f. pr. Ch. 25, 232; 30, 80.

[4]) B. 23, 3507.

Steinerschen Formel den Vorzug. Nef[1]) weist endlich in seiner Arbeit „Ueber den zweiwertigen Kohlenstoff" experimentell nach, dass die Knallsäure mit Carbyloxim identisch ist.

Dieser Beweis beruht darauf, dass

1. Knallsäure die Eigenschaften einer Verbindung mit zweiwertigem Kohlenstoffatom, d. h. einer ungesättigten Verbindung besitzt, die durch Anlagerung gewisser Stoffe wieder in Derivate des vierwertigen Kohlenstoffes übergeht. So gelang es ihm z. B., Knallnatrium in das einfachste Hydroximsäurechlorid $C\begin{array}{l}\diagup H\\ =NOH\\ \diagdown Cl\end{array}$ überzuführen, das aus $C=NOH+HCl$ entstanden ist.
2. Knallquecksilber von einer Verbindung mit einem Kohlenstoff- und einem Stickstoffatom ausgehend darstellbar ist, nämlich von Nitromethan. Das Quecksilbersalz dieses Körpers wandelt sich unter gewissen Bedingungen in Knallquecksilber um, eine Reaktion, die Nef folgendermassen formuliert:

$$\underset{\text{(Isoform)}}{\frac{Hg}{2}-O-\overset{\diagup\!\!\diagup O}{N}=CH_2} \rightarrow H_2O+\frac{Hg}{2}-O-N=C$$

Nef stellt sodann die Knallsäure mit der Blausäure in Parellele, welche ebenfalls ein zweiwertiges Kohlenstoffatom enthält:

$$C=NOH \qquad C=NH$$

[1]) An. d. Ch. und P. 280 [1894], 303.

Danach erscheint die Knallsäure als das Oxim, die Blausäure als das Imid des Kohlenoxyds.

Aus dem Angeführten geht hervor, dass wir durch die letzten Arbeiten über die chemische Konstitution der Knallsäure genau unterrichtet sind. Auch das chemische Verhalten der Säure und ihrer Salze ist vielfach erfolgreich bearbeitet worden. Wenig ist uns jedoch über das physikalisch-chemische Verhalten der Körper der Knallsäurereihe bekannt.

So sind z. B. die Ansichten über die Stärke der Knallsäure durchaus nicht geklärt. Allgemein scheint die Knallsäure für eine starke Säure gehalten zu werden. Anschütz-Richter[1]) hebt hervor, dass das dem Kohlenoxyd entsprechende Oxim die „Eigenschaften einer starken Säure“ besitzt, während früher Ley und Kissel[2]) aus dem Verhalten des Knallquecksilbers den Schluss zogen, dass die Knallsäure nur eine sehr schwache Säure sein könnte.

Um die Frage nach der Stärke der Knallsäure zu entscheiden, habe ich auf Anregung von Dr. Ley zunächst die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit des Natriumsalzes, dieser in freiem Zustande äusserst zersetzlichen und daher nicht isolierbaren Säure, vorgenommen, sodann nochmals auf einem anderen Wege die äusserst geringe Quecksilberionenkonzentration im

---

[1]) Siehe Richter, Chemie d. Kohlenstoff-Verbindg., X. Aufl. [1903], Bd. I, pag. 273.

[2]) B. 32 [1899], 1357.

Knallquecksilber bestätigt und vergleichsweise das Merkurisalz eines substituierten Benzaldoxims untersucht.

Alle Betrachtungen lassen sich nur durch die Annahme deuten, dass die Knallsäure eine sehr schwache Säure ist.

Die hydrolytische Dissoziation des knallsauren Natriums.

Nach Arrhenius lässt sich aus der Messung der hydrolytischen Dissoziation eines normal dissoziierenden Salzes, z. B. des Natronsalzes einer schwachen Säure:

$$XNa + H_2O \leftrightarrows NaOH + XH$$

direkt die Stärke dieser Säure, d. h. ihre Affinitätskonstante ableiten.

Die Hydrolyse eines Natriumsalzes lässt sich schätzungsweise aus der Indikatorreaktion bestimmen, ferner quantitativ ermitteln aus der verseifenden Wirkung des abgespaltenen Alkalis auf Methyl- oder Aethylacetat, sowie aus der Messung der elektrischen abnorm grossen Leitfähigkeit des Natriumsalzes bei verschiedenen Verdünnungen, da die Leitfähigkeit der hydrolytisch abgespaltenen Natronlauge die des unzersetzten Salzes bedeutend übertrifft.

Wegen der sehr explosiven Eigenschaften des Knallnatriums musste auf die Isolierung desselben verzichtet werden, und wurde dasselbe direkt in wässeriger Lösung dargestellt.

Die Umwandlung des Knallquecksilbers in Knallnatrium.

Die Umwandlung des Knallquecksilbers in Knallnatrium geschieht durch Behandeln des ersteren mit Natriumamalgam:

$$Hg(ONC)_2 + 2Hg_xNa \longrightarrow Hg_{2x+1} + 2NaONC$$

und zwar verläuft diese Umwandlung, wie Ehrenburg[1]) gezeigt hat, vollkommen glatt, d. h. ohne dass Zersetzungsprodukte der Knallsäure entstehen.

Die Darstellung des Knallquecksilbers geschah nach der Methode von Lobry de Bruyn[2]), da hiernach die Operation weit ruhiger verläuft als nach dem Verfahren von Beckmann[3]).

Die Reinigung des rohen Knallquecksilbers geschah durch Lösen desselben in Cyankalium und Ausfällen mit Essigsäure; nach zweimaliger Behandlung wurde das Produkt stets weiss. Es wurde unter Wasser aufbewahrt.

Zur weiteren Verarbeitung wurde das Präparat auf dem Filter mit Alkohol und Aether gewaschen und dann in einem braunen Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz über Phosphorpentoxyd stehen gelassen. Schwefelsäure ist wegen Explosionsgefahr zu vermeiden.

Das Salz ist nach der angegebenen Behandlung wasserfrei.

---

1) J. f. pr. Ch. 25 [1882], 241.
2) B. 19, 1370 [1886].
3) B. 19, 993 [1886].

Es soll an dieser Stelle noch hervorgehoben werden, dass sich das Wägen des vollkommen trockenen Knallquecksilbers (in ungefähr 20 Fällen) durchaus ungefährlich erwiesen hat, obschon doch Mengen bis 15 g vorlagen.

Zur Umwandlung wurde flüssiges ca. 0,2 %iges Amalgam verwendet. Es wurde Wert darauf gelegt, die Umwandlung des Knallquecksilbers in das Natriumsalz in möglichst kurzer Zeit zu beenden, wozu, wie zahlreiche Beobachtungen ergaben, ein Ueberschuss an Amalgam nötig war. Der Ueberschuss betrug durchschnittlich ca. 20 %.

Die Bereitung des Amalgams wurde in folgender Weise vorgenommen. Zuerst wurde das Quecksilber durch Durchblasen von Luft und längeres Schütteln mit verdünnter Salpetersäure, die alsdann durch Wasser verdrängt werden musste, gereinigt. Nachdem die Hauptmenge des Wassers, durch Abgiessen und Durchziehen von Filtrierpapier fortgeschafft war, goss ich das Metall durch einige durchlöcherte Filter. Auf diese Weise erhielt ich ein ganz reines und trockenes Quecksilber.

Das so vorbereitete Metall wurde in einen Scheidetrichter (von 1 l Inhalt), der durch ein Natronkalkrohr verschlossen wurde, gebracht.

Zu dem Quecksilber gab ich nun Natrium und sorgte dafür, dass die Amalgamation nicht an der Oberfläche des Quecksilbers vor sich ging, was bei

einiger Uebung zu erreichen ist. Eine geringe Menge Amalgam wurde in einem zweiten Scheidetrichter bereit gehalten, falls die erste Portion nicht ausreichte.

Zur Umwandlung des Quecksilbers in das Natriumsalz wurde ersteres in einer starkwandigen Flasche mit genau 500 ccm Leitfähigkeitswasser übergossen, das im Scheidetrichter befindliche Amalgam auf einmal hinzugefügt und kurze Zeit kräftig geschüttelt.

Mit Schwefelammonium war nach ca. 5 Minuten Quecksilber in der alkalischen Lösung nicht mehr nachzuweisen.

Eine Temperaturerhöhung fand bei dem Zusatz des so verdünnten Amalgams nicht statt.

Nach der Einwirkung des Natriums erhält die quecksilberfreie Lösung ein Gemisch von Knallnatrium und Natronlauge, die durch Zersetzung des überschüssigen Amalgams entstanden ist. Die Konzentration des ersteren ist durch die Menge des angewandten Knallquecksilbers gegeben, der Ueberschuss an Natronlauge wurde gewichtsanalytisch bestimmt, indem eine abgemessene Menge der Lösung mit Schwefelsäure in einer geräumigen Platinschale zur Trockene verdampft und der Rückstand nach dem Glühen als Natriumsulfat in Rechnung gebracht wurde.

Die Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit geschah an relativ konzentrierter Lösung, meistens ausgehend von der Verdünnung 16. Verdünntere

Lösungen (etwa von $\frac{1}{256}$ an) gaben keine befriedigenden Resultate mehr, was einerseits in der Zersetzlichkeit des Materials, andererseits in der Anziehung von Kohlensäure seinen Grund hat.

Was die bei verschiedenen Versuchen erhaltenen Resultate betrifft, so ist die Uebereinstimmung bei den letzten Versuchen, bei denen ich eine grössere Uebung in der Bewältigung der vielfachen Schwierigkeiten erworben hatte, eine immerhin leidliche zu nennen.

Die Ausführung der Leitfähigkeitsmessungen geschah nach der Kohlrauschschen Methode in der von Ostwald angegebenen Weise bei einer Temperatur von 25 °C. Als Leitfähigkeitsgefäss wurde das von Arrhenius, in einigen Fällen* ein geschlossenes Gefäss angewandt.

Der Widerstand ist überall auf reziproke Ohm berechnet worden.

Ich gebe in folgendem die Resultate von 4 Versuchen wieder, die in der angegebenen Weise ausgeführt wurden.

Zu Versuch I wurden auf 500 ccm H_2O 9,9775 g $Hg(CNO)_2$ angewendet, dafür berechnen sich 1,6181 g Na, während nach den Analysen 1,9839 g Na gefunden wurden, der Ueberschuss beträgt daher 22,6 %.

Zu Versuch II wurden auf 500 ccm H_2O 11,1646 g $Hg(CNO)_2$ angewendet, dafür berechnen sich 1,8107 g Na, während nach den Analysen 2,2460 g Na ge-

funden wurden, der Ueberschuss beträgt daher 24,04 %.

Zu Versuch III* wurden auf 500 ccm H_2O 11,5029 g $Hg(CNO)_2$ angewendet, dafür berechnen sich 1,8655 g Na, während nach den Analysen 2,2258 g Na gefunden wurden, der Ueberschuss beträgt daher 19,34 %.

Zu Versuch IV* wurden auf 500 ccm H_2O 8,5718 g $Hg(CNO)_2$ angewendet, dafür berechnen sich 1,3895 g Na, während nach den Analysen 1,65386 g Na gefunden wurden, der Ueberschuss beträgt daher 19,03 %.

Es wurden nun folgende Werte der molekularen Leitfähigkeit des Gemisches von NaOH + NaONC gefunden — (v bezieht sich auf NaONC):

v	Vers. I.	Vers. II.	Vers. III.*	Vers. IV.*
16	139,8	136,8	130,6	129,2
32	145,4	142,2	134,5	134,6
64		145,9	138,4	136,7

Werden von diesen Zahlen die dem Natronhydrat zukommenden Werte der elektrischen Leitfähigkeit abgezogen, so resultieren folgende Zahlen, welche die molekulare Leitfähigkeit des Knallnatriums darstellen:

v	Vers. I.	Vers. II.	Vers. III*	Vers. IV.*
16	82[1])	85,1	88,8	86,9
32	93,3	89,4	91,0	91,7
64		93,0	94,5	93,4

[1]) Der Wert dürfte durch einen Versuchsfehler entstellt sein.

Aus dem Verlauf der Zahlen geht unzweideutig hervor, dass die Hydrolyse des NaONC bei Gegenwart von Natronlauge nicht gross sein kann.

In einer anderen Versuchsreihe wurde die Leitfähigkeit des Knallnatriums bei Gegenwart von Chlornatrium gemessen.

Zur Darstellung der Knallnatrium- und Natriumchlorid-Lösung wurde zunächst die Lösung von Knallnatrium und Natronlauge in der vorhin angegebenen Weise dargestellt, analysiert und der Ueberschuss an Natronlauge mit Salzsäure, die aus Leitfähigkeitswasser hergestellt wurde, neutralisiert.

Bei den jetzt folgenden Bestimmungen der Leitfähigkeit wurde immer ein geschlossenes Gefäss benutzt.

Zu Versuch I wurden auf 500 ccm H_2O 8,5718 g $Hg(CNO)_2$ angewendet, dafür berechnen sich 1,3895 g Na, während nach den Analysen 1,6542 g Na hinzugefügt wurden, diese entsprechen einem Ueberschuss von 0,6718 g oder 16% NaCl.

Zu Versuch II wurden auf 500 ccm H_2O 12,3387 g $Hg(CNO)_2$ angewendet, dafür berechnen sich 2,0002 g Na, während nach den Analysen 2,2532 g Na hinzugefügt wurden, diese entsprechen einem Ueberschuss von 0,64212 g oder 11,23% NaCl.

Zu Versuch III wurden auf 500 ccm H_2O 12,0093 g $Hg(CNO)_2$ angewendet, dafür berechnen sich 1,9467 g Na, während nach den Analysen 2,1540 g Na hinzu-

Dieses Resultat wurde auch auf einem anderen Wege bestätigt, nämlich durch Messung der E.M.K. der Kombination einer Elektrode, welche aus Quecksilber und einer gesättigten Lösung von Knallquecksilber bestand, mit einer Dezinormalelektrode

$$Hg|Hg_2Cl_2\frac{1}{10}KCl.$$

Als Methode der Messung der E.M.K. wurde die Poggendorfsche Kompensationsmethode benutzt. Die Ausführung der Messung geschah in der von Ostwald angegebenen Form (s. Ostwald-Luther, Hülfsbuch). Die beiden Elektroden:

$$Hg|HgC_2N_2O_2 \text{ und } Hg|Hg_2Cl_2\frac{1}{10}KCl$$

waren durch eine $\frac{1}{10}K_2SO_4$-Lösung verbunden.

Die Ketten zeigten eine mit der Zeit zunehmende E.M.K., was übrigens auch schon von Kieseritzki[1]) bei ähnlichen, sehr geringe Hg-Ionenmengen enthaltenden Ketten beobachtet wurde.

Die Anfangswerte waren bei mehreren Ketten bis auf 5—8 Millivolt gleich. Durchschnittlich wurde etwa folgender Wert gefunden:

$$Hg|Hg_2Cl_2\frac{1}{10}KCl|\frac{1}{10}K_2SO_4|\underset{\text{gesättigt}}{Hg(C_2N_2O_2)}|Hg = 0{,}12 \text{ Volt.}$$

Der Wert ist daher von gleicher Grössenordnung wie der für Hg|Hg-Succinimid unter gleichen Bedingungen.

---

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 28 [1899], 421.

Für die Kette:

$$Hg|Hg_2Cl_2\frac{1}{10}KCl|\frac{1}{10}K_2SO_4|$$
$$|Hg\text{-Succinimid}\frac{1}{500}Hg$$

wurde von Ley durchschnittlich 0,14 Volt gefunden.

Auch aus dieser Messung geht daher unzweideutig die äusserst geringe Hg-Ionenkonzentration im Knallquecksilber hervor.

Aus allen diesen Betrachtungen muss nun gefolgert werden, dass Knallquecksilber nicht das Merkurisalz einer starken Sauerstoff-Säure sein kann. Besässe es die Formel $\frac{Hg}{2}ON:C$ mit einer Quecksilber-Sauerstoffbindung und wäre die Säure auch nur so stark wie die Essigsäure, so müsste das Salz in verdünnter Lösung weitgehend hydrolysiert sein, denn alle Beobachtungen[1]) sprechen dafür, dass Merkuriacetat merklich elektrolytisch gespalten ist, etwa im Sinne der Gleichungen:

$$Hg(CH_3COO)_2 + H_2O \longrightarrow Hg\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CH_3COO\end{matrix} + CH_3COOH$$

oder

$$Hg(CH_3COO)_2 + H_2O \longrightarrow HgO + 2CH_3COOH$$

---

[1]) Siehe auch die mehrfach cit. Arbeit von Ley und Kissel, B. 32 [1899], 1357.

gefügt wurden, diese entsprechen einem Ueberschuss von 0,52613 g oder 9,62% NaCl.

Die so erhaltenen Lösungen reagierten gegen Lakmus und Phenolphtaleïn stark alkalisch, wodurch die Hydrolyse angezeigt wird.

Die Messung der Leitfähigkeit des Gemisches von CNONa + NaCl ergab folgende Resultate — (v bezieht sich auf NaONC):

v	Vers. I.	Vers. II.	Vers. III.
16	—	106,23	103,64
32	115,9	109,99	107,49
64	118,9	114,24	111,18
128	—	117,72	115,23

Werden nun in diesem Falle die dem Chlornatrium zukommenden Werte abgezogen, so ergeben sich für die molekulare Leitfähigkeit des Knallnatriums folgende Zahlen:

v	Vers. I.	Vers. II.	Vers. III.
16	—	91,09	90,86
32	92,96	94,66	94,50
64	95,50	98,49	98,77
128	—	105,45	105,78

Die erhaltenen Zahlen sind durchweg grösser als die für das System NaONC + NaOH erhaltenen.

Gerade durch diesen Umstand wird die Hydrolyse des Salzes auf das deutlichste gezeigt.

Im ersten Falle wird die Hydrolyse durch das gleichzeitig vorhandene Chlornatrium nicht wesentlich beeinflusst und die Λ-Werte fallen grösser aus, während

im anderen Falle die Hydrolyse durch das gleichzeitig vorhandene Natriumhydrat zurückgedrängt wird. Andererseits beweisen die Zahlen auch, dass die Hydrolyse nicht sehr gross sein kann. Auf eine genaue Berechnung wurde in Anbetracht der immerhin beträchtlichen Versuchsfehler verzichtet.

Dieses Resultat steht in bestem Einklang mit der Carboxylformel der Knallsäure. Alle einfachen Aldoxime und Ketoxime, welche die Gruppe $>C:NOH$ enthalten, sind sehr schwache Säuren, deren Alkalisalze deutlich hydrolysiert sind.

Auch die Knallsäure fügt sich dieser Regel. Das zweiwertige Kohlenstoffatom übt also keine wesentlichen azidifizierenden Eigenschaften aus. Dieses Resultat ist übrigens schon früher von Ley und Kissel[1]) vorhergesagt, nämlich aus den Eigenschaften des Quecksilbersalzes der Knallsäure.

Das Knallquecksilber ist verhältnismässig schwer löslich, die gesättigte Lösung enthält etwa $\frac{1}{530}$ Mol bei 25 °C. Die Lösung reagiert völlig neutral und besitzt eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit, die bei 25 °C von Ley und Kissel zu 0,7 ermittelt wurde.

Dass die Lösung nur äusserst geringe Hg-Ionenkonzentration enthalten kann, geht daraus hervor, dass mit OH′- und J′-Ionen die Reaktionen für das $Hg^{\cdot\cdot}$-Ion ausbleiben.

---

[1]) B. 32 [1899], 1357.

Das Merkurisalz des Chlorbenzaldoxims.

Es lag nun nahe, die Eigenschaften des Knallquecksilbers mit denen eines Oximquecksilbersalzes zu vergleichen. Es gelang, in dem Antichlorbenzaldoxim ein Oxim zu finden, welches ein gut definiertes Merkurisalz bildet, und welches entsteht, wenn eine Lösung des Natriumsalzes des p-Chlorbenzaldoxims mit Quecksilberacetat versetzt wird.

Ich stellte das Quecksilbersalz auf folgende Weise dar:

2 Mol Chlorbenzaldoxim wurden in der äquivalenten Menge Natronlauge gelöst. Nach Zusatz der berechneten Menge Quecksilberacetat fiel das Quecksilbersalz aus, welches nach dem Waschen mit Wasser rein zurückbleibt. Es schmolz unter totaler Zersetzung bei 110°.

Zur Analyse wurde der entstandene Körper im Bombenrohr in der Hitze mit roter rauchender Salpetersäure zersetzt; so wurde das Metall als Quecksilbernitrat abgeschieden und schliesslich als Quecksilbersulfid gewogen.

Resultat:

angewendet 0,1250 g des Quecksilbersalzes,
gefunden 0,0565 g HgS,
entsprechend 38,97 % Hg, berechnet 39,29 % Hg.

Der Gehalt entsprach also dem der erwarteten Formel: $ClC_6H_4CHNOhg$.

Das Salz bildet gelbe Kristalle, die in Wasser äusserst schwer löslich sind, so dass eine Löslichkeits-

bestimmung auf analytischem Wege nicht mehr gemacht werden kann. Es ist weit schwerer löslich als Knallquecksilber.

Trotzdem ist das Salz sicher sowohl hydrolytisch als auch elektrolytisch dissoziert, denn mit Jodkalium und Natronlauge werden sofort Merkurijodid und Merkurioxyd gebildet.

Aehnlich verhalten sich andere Quecksilbersalze einfacher Oxime; infolge der geringen Stärke der Säure (des Oxims) sind die Hg-Salze sehr weitgehend hydrolytisch gespalten.

Wird z. B. eine Lösung von Acetoxim mit der äquimolekularen Menge von Natronlauge und der entsprechenden Menge Quecksilberacetat versetzt, so fällt lediglich Quecksilberoxyd aus, d. h. das entstehende

Salz $\frac{Hg}{2}ON = C \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$ ist total hydrolysiert.

Wir stehen nun vor folgendem scheinbaren Widerspruch:

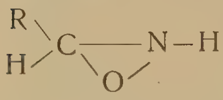
$C:NOH$ ist wie die anderen Oxime $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > C = NOH$ eine schwache Säure, andererseits ist $(CNO)\frac{Hg}{2}$ indifferent und nicht hydrolytisch gespalten, während $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > C = NOhg$ starke Hydrolyse zeigt.

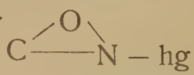
Ein derartiger Widerspruch deutet wohl mit Bestimmtheit auf eine konstitutive Verschiedenheit hin.

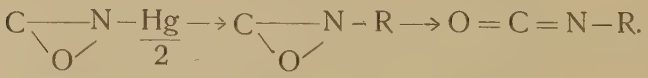
Wie in den Quecksilbersalzen der Säureamide und Säureimide[1]) keine Salze mit Metall-Sauerstoffbindungen vorliegen (da gerade die HgO-Salze durch deutliche elektrolytische und hydrolytische Dissoziation ausgezeichnet sind), so ist sehr wahrscheinlich, dass im Knallquecksilber die Isoform des Carbyloxims vorliegt:

normale Form | Isoform

wie z. B. auch andere Oxime bei gewissen Reaktionen (z. B. Alkylierungen) im Sinne der Isoform



reagieren. Nach dieser Anschauung wäre dem Knallquecksilber die Formel  beizulegen, wonach das Knallquecksilber mit den Quecksilbersalzen der Säureimide in Beziehung gebracht wird. Mit dieser Formel steht nun erstens die chemische Indifferenz und die äusserst geringe Quecksilberionenkonzentration dieses Salzes im besten Einklang, zweitens der Umstand, dass, wie R. Scholl[2]) zuerst fand, bei der Acetylierung des Knallquecksilbers ein Isocyansäurederivat und zwar Acetylisocyansäure entsteht:



[1]) Ley und Schäfer, Zeitschr. f. phys. Ch. 42, 690.

[2]) Siehe R. Scholl, Entwicklungsgeschichte und kritisch-experimenteller Vergleich der Theorie über die Natur der sogen. Knallsäure und ihrer Derivate pg. 31 [1893].

II.

Ueber das Verhalten der Hydroxylaminkörper gegen schweflige Säure.

II.

Ueber das Verhalten der Hydroxylaminkörper gegen schweflige Säure.

Die Einwirkung von schwefliger Säure und Sulfiten auf die Derivate des Hydroxylamins sind von verschiedenen Seiten bisher untersucht worden.

Zunächst stelle ich die Literatur über diesen Gegenstand zusammen.

Nachdem es Raschig[1]) gelungen war, durch Einwirkung wässeriger schwefliger Säure auf salzsaures Hydroxylamin zur Amidosulfosäure $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \rangle N - SO_2OH$ zu gelangen, hatte es Interesse, auch das Verhalten der schwefligen Säure zu Derivaten des Hydroxylamins zum Gegenstand genauer Untersuchungen zu machen. v. Pechmann[2]) kommt nach der Raschigschen Arbeit zu der Vermutung, dass Hydroxylgruppen, die an Stickstoff gebunden sind, unter dem Einfluss von schwefliger Säure in Sulfosäuren übergehen.

Bei seinen eigenen Versuchen, in denen er die gemachte Annahme bestätigt findet, lässt er die Säure in Form des sauren Alkalisalzes bei gewöhnlicher Temperatur auf Isonitrosoverbindungen in wässeriger Lösung einwirken.

---

[1]) Annalen 241, 209 [1887].

[2]) B. 20, 2539; 2904; 3162 [1887].

Das saure Alkalisalz tauscht z. B. im Benzaldoxim die Hydroxylgruppe gegen den Säurerest aus, während ein zweites Mol des Salzes sich an die Doppelbindung $CH = N$ addiert:

$$C_6H_5CH = NOH + 2NaHSO_3 =$$

$$C_6H_5-CH\begin{array}{l}\diagup SO_3Na\\ \diagdown NHSO_2ONa\end{array} + H_2O$$

Bei dieser Versuchsanordnung kommt v. Pechmann also zu Additionsprodukten von Imidosulfonsäuren, die beim Erwärmen mit Säure leicht quantitativ in den Ausgangsaldehyd, Natriumsulfat, Natriumsulfit und Ammoniak gespalten werden.

Während in der eben genannten Arbeit nur Körper der Isonitrosogruppe berücksichtigt werden, prüft Schmidt[1]) in erster Linie das Verhalten der schwefligen Säure resp. des Natriumbisulfits in wässeriger Lösung zu Alkylderivaten des Hydroxylamins von der Konstitution:

$$RNH(OH) \text{ und } R_1NR_2(OH),$$

dehnt aber seine Versuche auch auf einige Oxime aus. Bei diesen Versuchen war Schmidt auf Körper gestossen, die sich als Sulfaminsäuren erwiesen — also Substanzen, bei denen die Sulfogruppe direkt an Stickstoff gebunden ist. — Sie leiten sich von der von Raschig erhaltenen, oben genannten Amidosulfosäure

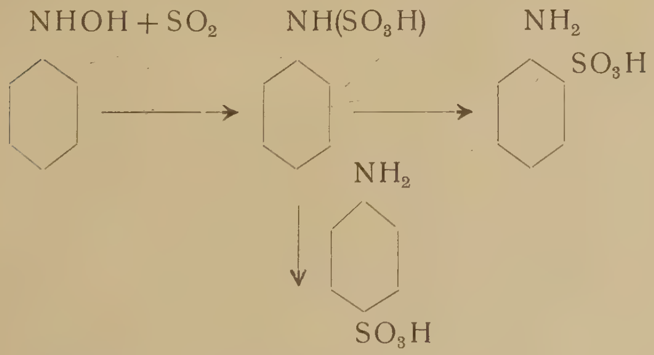
[1]) J. f. pr. Chem. 44, 513 [1891].

durch Ersatz einer oder beider, der direkt an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome durch R ab, z. B.:

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \diagdown \\ H \diagup \end{matrix} N-SO_2OH \qquad \begin{matrix} C_6H_5CH_2 \diagdown \\ C_6H_5CH_2 \diagup \end{matrix} N-SO_2OH$$

Während die genannten Forscher die schweflige Säure — entweder als solche oder in Form des Natriumbisulfits – stets in wässeriger Lösung anwenden, verwendet Bretschneider[1]) bei seinen Versuchen die Säure in verdünnter alkoholischer Lösung in der Kälte.

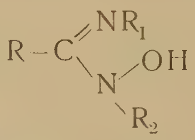
Es wurden vorwiegend aromatische Hydroxylaminkörper untersucht, aus denen, bei der Einwirkung von schwefliger Säure, Amidosulfonsäuren hervorgehen und die ihre Entstehung einer intermediären Bildung aromatischer Sulfaminsäuren verdanken, welche sich als ziemlich unbeständige, am Stickstoff substituierte Anilinderivate in die beständigeren im Benzolkern substituierten Anilinsulfonsäuren umlagern.



[1]) J. f. pr. Chem. 55, 285 [1897].

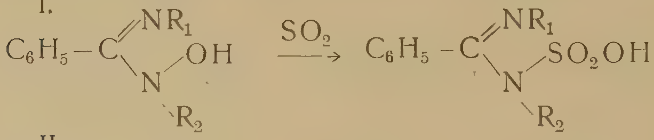
Zu ungefähr gleichen Resultaten gelangen Bamberger und Rising[1]).

Ley und Holzweissig[2]) gelang es alsdann, die Reduktion der Oxyamidine, welche der allgemeinen Formel

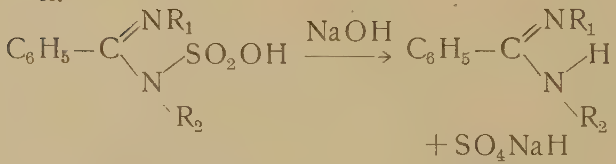


entsprechen, auszuführen und zwar durch Behandlung der genannten Körper mit schwefliger Säure in absolut alkoholischer Lösung und Zerlegung der gebildeten Sulfonsäure mittelst verdünnten Alkalis, also auf folgende Weise:

I.



II.



Auf Veranlassung von Dr. Ley habe ich nun das Verhalten einer grösseren Anzahl von Hydroxylaminderivaten gegenüber schwefliger Säure unter möglichst gleichen Reaktionsbedingungen untersucht.

Die Ausführung der Reaktion lässt sich folgendermassen kurz beschreiben:

Der Hydroxylaminkörper wird in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und in die Lösung gut

[1]) Ber. 34, 246 [1901].
[2]) Ber. 36, 18 [1903].

getrocknete schweflige Säure eingeleitet, wobei, falls der Hydroxylaminkörper zersetzlich ist, mit Eiswasser gekühlt werden muss.

Nach mehrstündigem Stehen wurde meistens Alkohol und schweflige Säure unter vermindertem Druck bei möglichst niedriger Temperatur abgedunstet. Der Rückstand wurde dann mit verdünntem Alkali, Ammoniak oder Alkalicarbonat geschüttelt und das entstandene Produkt in geeigneter Weise isoliert.

Im allgemeinen wurde nach dieser Vorschrift gearbeitet, kleine Abweichungen, die durch die spezielle Natur des Hydroxylaminkörpers geboten waren, sind im experimentellen Teil bei den einzelnen Stoffen näher angegeben. Bei dieser Behandlung zeigten nun die verschiedenen Hydroxylaminkörper ein durchaus verschiedenes Verhalten:

1. Die primären und sekundären Hydroxylaminderivate $R_1NH(OH)$ und $R_1R_2N(OH)$, welche in Verbindung mit den Gruppen $NH(OH)$ und $>N(OH)$ eine resp. zwei aliphatische oder diesen ähnliche ($CH_2C_6H_5$ etc.) Radikale enthalten, werden quantitativ in die entsprechenden Amine übergeführt. Die primären Produkte der Reaktion sind die Sulfaminsäuren:

$$R_1NH(OH) + SO_2 = R_1NHSO_3H$$
$$R_1NR_2(OH) + SO_2 = R_1NR_2SO_3H$$

welche häufig schon durch eine äusserst geringe Menge von Hydroxylionen (z. B. verdünntes

Ammoniak) in die primären oder sekundären Amine verwandelt werden.

In einigen Fällen wurden diese verhältnismässig wenig untersuchten Sulfaminsäuren auch isoliert. Auch die cyklischen primären Alkylhydroxylamine verhalten sich der Regel gemäss. So wird Pulegonhydroxylamin, welches bekanntlich zuerst für eine Isonitrosoverbindung angesehen wurde, glatt zum primären Amin reduziert.

Den sekundären Hydroxylaminen verhalten sich die Oxyamidine $R-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow NR}{\searrow N\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow OH}{\searrow R_2}}$ analog.

2. Die Oxime, Körper, welche die Gruppe N(OH) und eine Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff enthalten:

$$R_1C(:NOH)H \text{ und } R_1C(:NOH)R_2$$

werden nicht zu Imidoverbindungen reduziert. Vielmehr werden dieselben bei der oben geschilderten Behandlungsweise mit schwefliger Säure unverändert zurückgewonnen.

Da die Oxime häufig schlecht kristallisieren, wurden sie zur besseren Charakteristik in ihre gut kristallisierenden Benzoate oder p.-Nitrobenzoate verwandelt.

Zwischen Aldoximen und Ketoximen wurde bei der Behandlung mit schwefliger Säure kein

Unterschied gefunden. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, dass das dem gewöhnlichen d. h. Antip-. Chlorbenzaldoxim isomere Synp-. Chlorbenzaldoxim bei der Reaktion mit schwefliger Säure in alkoholischer Lösung glatt in die Antiform zurückverwandelt wird.

Auch ein cyklisches Ketoxim, das Oxim des Methylcyklohexanons verhielt sich der Regel entsprechend, d. h. es wurde nicht reduziert.

Neuere Untersuchungen[1]) haben bewiesen, dass sich schweflige Säure häufig selbst an indifferente Stoffe, wie Salze z. B. Jodkalium anlagert. Diese Verbindungen besitzen einen hohen Schwefligsäure-Dampfdruck und zerfallen leicht rückwärts in ihre Bestandteile.

Es wäre deshalb auch denkbar, dass bei der obigen Behandlung der Isonitrosoverbindungen mit schwefliger Säure primär ebenfalls Anlagerungsprodukte, vielleicht Sulfaminsäuren der Konstitution $R_1C(:NSO_3H)H$ resp. $R_1C(:NSO_3H)R_2$ entstehen, welche in der alkoholischen Lösung beständig, aber beim Verdunsten der Lösung wiederum in schweflige Säure und die Isonitrosoverbindung gespalten werden.

---

[1]) Fox, Zeitschr. f. phys. Ch. 41, 458 und besond. Walden und Centnerszwer, das. 42, 432.

Dieses prinzipiell verschiedene Verhalten der Isonitrosokörper einerseits, sowie das der primären und sekundären Hydroxylaminderivate andererseits berechtigt, die Schwefligsäurereaktion zur Diagnose zu benutzen, ob einerseits Insonitrosoverbindungen: $>C=NOH$, andererseits Körper mit der Atomgruppierung $R_1-N\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$ oder $R_1-N\begin{smallmatrix}\diagup R_2\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$ vorliegen.

Es hatte somit ein Interesse, einige Säurederivate des Hydroxylamins besonders Hydroxamsäuren und Amidoxime auf ihr Verhalten gegenüber schwefliger Säure zu untersuchen.

Ausser den Formeln:

a) $R-C\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown\!\!\diagdown NOH\end{smallmatrix}$ b) $R-C\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown\!\!\diagdown NOH\end{smallmatrix}$ resp. $R-C\begin{smallmatrix}\diagup NRH\\ \diagdown\!\!\diagdown NOH\end{smallmatrix}$

kommen für diese Körperklassen auch die tautomeren

a_1) $R-C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown N\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}\end{smallmatrix}$ b_1) $R-C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup NH\\ \diagdown N\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}\end{smallmatrix}$ resp. $R-C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup NR_1\\ \diagdown N\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}\end{smallmatrix}$

in Betracht.

Fast von allen Autoren wird gegenwärtig den Formulierungen a) und b) gegenüber a_1) und b_1) der Vorzug gegeben. Bei den Säurederivaten des Hydroxylamins stützt sich die Bevorzugung der Formel a) darauf, dass bei den Derivaten derselben, nämlich den Aethern von der allgemeinen Formel $R-C\begin{smallmatrix}\diagup OR_1\\ \diagdown\!\!\diagdown NOH\end{smallmatrix}$

gewisse Isomerieerscheinungen sterischer Natur beobachtet sind, welche nur mit der Hydroximsäureformel a), nicht mit der Hydroxamsäureformel a_1) in Einklang zu bringen sind. —

Um die Unsicherheit, welche bezüglich der Formeln der Hydroxamsäuren herrschte, zu charakterisieren, sei in Kürze die Geschichte der Verbindungen erwähnt:

Der erste Forschèr, welcher die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hydroxylamin studierte und dabei zur Dibenzhydroxamsäure gelangte, war Heintz[1]). Später ist die Darstellungsmethode des Stoffes von Lossen[2]) ausgearbeitet worden, dem eine weitere grosse Zahl von Beobachtungen auf dem Hydroxamsäuregebiet zu verdanken ist. Durch die Arbeiten Victor Meyers[3]), die u. a. zeigten, dass sich bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Aldehyde und Ketone die beiden Wasserstoffatome der Amidgruppe des Hydroxylamins mit dem Sauerstoff der Carbonylgruppe der Aldehyde und Ketone verbinden, wird Lossen[4]) darauf geführt, dass bei der Bildung der Benzhydroxamsäure eine analoge Reaktion vor sich geht, also:

$$C_6H_5C\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} \; H_2\,NOH = C_6H_5C\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\nearrow NOH \\ \searrow OH\end{matrix} + H_2O$$

---

1) Zeitschr. f. Chem. 12, 733 [1869].
2) A. 161, 347 [1872]. A. 175, 271 [1874].
3) B. 16, 167 [1883].
4) B. 16, 873 [1883].

Ferner erklärte er die Bildung von benzhydroxamsaurem Aethyl aus Chlorbenzoyl und Aethyloxylamin nach folgenden Gleichungen:

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\;H_2\,NOC_2H_5 \\ \diagdown Cl\end{matrix} = C_6H_5C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NOC_2H_5 \\ \diagdown Cl\end{matrix} + H_2O$$

$$= C_6H_5C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NOC_2H_5 \\ \diagdown OH\end{matrix} + HCl$$

Nach Lossen erklären sich durch diese Formeln in einfacher Weise

1. die Metamerie der chemisch wesentlich von einander verschiedenen amidartigen Derivate des Hydroxylamins und
2. zahlreiche Umsetzungen derselben, namentlich diejenigen, bei welchen die eingeführten Säure- oder Alkoholradikale unverändert wieder ausgeschieden werden.

Die oben erwähnte Formel behielt Lossen[1]) zwar bei, er kommt jedoch bald von der Annahme ab, dass zwischen der Bildung eines Aldoxims und Ketoxims einerseits und derjenigen der Benzhydroxamsäure andererseits eine Analogie besteht. Dagegen sollte nämlich zunächst die Beständigkeit des — inzwischen dargestellten — Chlorids $C_6H_5C(:NOC_2H_5)Cl$[2]), welches sich mit Wasser nicht umsetzt, sodann die Bildung

---

1) B. 18, 1189 [1885].

2) Siehe Tiemann und Krüger B. 18, 727 [1885].

der Hydroxamsäure aus Säureester und Hydroxylamin[1]) sprechen. Entgegen der Lossenschen Annahme bezüglich der Konstitution behaupten Tiemann und Krüger[2]), dass gewisse Abkömmlinge der Lossenschen Benzhydroxamsäure sich von dem im Ammoniak hydroxylierten RCONH(OH), d. h. einer wahren Benzhydroxamsäure, ableiten, dass aber die anderen aus der Lossenschen Benzhydroxamsäure dargestellten Substanzen als Substitutionsprodukte einer von ihnen als Benzhydroximsäure bezeichneten, zunächst noch völlig hypothetischen Verbindung von der Formel $C_6H_5C(:NOH)OH$ anzusprechen sind, und dass die Derivate der Benzhydroxamsäure unter Umständen in damit isomere Abkömmlinge der Benzhydroximsäure übergehen.

In der Geschichte der Hydroxamsäuren spielten alsdann die Aether derselben eine Rolle.

Je nachdem die Lossensche Benzhydroxamsäure den einwertigen Oxamidrest $-NHOH$ oder aber den zweiwertigen Oximidrest $>NOH$ enthält, ist die Zusammensetzung des normalen Methylaethers der Benzhydroxamsäure durch die eine oder andere der beiden Formeln: $C_6H_5CONH(OCH_3)$ oder $C_6H_5C(NOCH_3)OH$ auszudrücken.

Ein Körper von der durch die letzte Formel veranschaulichten Konstitution muss nun die Verbindung sein, welche aus dem Benzenylamidoximmethylaether

---

1) Siehe Lossen B. 18, 1189 [1885].

2) Siehe Tiemann und Krüger B. 18, 727 [1885].

$C_6H_5C(:NOCH_3)NH_2$ durch Austausch des Ammoniakrestes gegen den Wasserrest (OH) entsteht, und für welche die Genannten den Namen Benzhydroximsäuremethylester vorgeschlagen haben. Aus der Identität des Benzhydroximsäureesters mit dem Hydroxamsäureester muss sich der gewünschte Aufschluss über die chemische Konstitution der fraglichen Säuren ergeben. Tiemann und Krüger kamen zu dem Schluss, dass der von Waldstein[1]) dargestellte Benzhydroxamsäureester mit dem von ihnen dargestellten Ester vollkommen verschieden ist, so dass zwei Metamere existieren müssen, und dass die Benzhydroxamsäure analog dem Benzamid also: $C_6H_5C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown NHOH\end{matrix}$ zusammengesetzt sein muss. Für die genau analoge Konstitution von Benzamid und Benzhydroxamsäure sprechen (nach Tiemann) folgende Punkte:

1. Die Darstellung von Benzhydroxamsäureestern aus dem Ester der Benzoësäure und Hydroxylamin,
2. ist es (nach Lossens Ansicht) unmöglich, den neben der negativen Gruppe $>N(OH)$ an demselben Kohlenstoff stehenden Wasserrest (OH) durch Austausch mit dem Ammoniakrest (NH_2) in Benzenylamidoxim überzuführen.

---

[1]) Annal. 181, 384 [1876].

Später verzichtete Lossen[1]) auf eine Deutung der isomeren Ester der Hydroxamsäuren im Sinne der Strukturchemie und unterschied beide als physikalisch isomere Substanzen. — Erst durch die Theorie der stereoisomeren Kohlen-Stickstoff-Verbindungen von Hantzsch und Werner[2]) wurde die Frage nach der Natur der isomeren Aether gelöst. Speziell gelang Werner[3]) der Nachweis, dass die beiden Substanzen gleiche Struktur besitzen und stereoisomer sind im Sinne der Raumformeln:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-COH \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad NOC_2H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} C_6H_5-C-OH \\ \qquad\quad\;\; \| \\ \qquad C_2H_5ON \end{array}$$

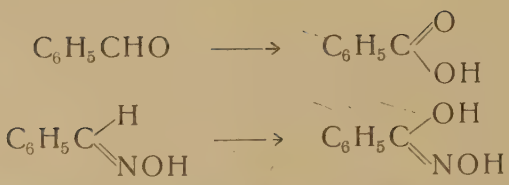
Da aber bei Alkylierungen in vielen Fällen besonders bei Oximen Umlagerungen beobachtet worden sind, so ist es nicht direkt statthaft, von der Konstitution der Aether auf die der Wasserstoffverbindungen zu schliessen.

Ein Beweis für die Oximidoformel ist daher aus diesen Tatsachen nicht abzuleiten.

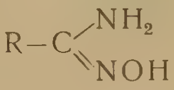
Endlich sei noch — der Vollständigkeit halber — die Arbeit Bambergers[4]) „Ueber die Oxydation des Benzaldoxim“ erwähnt. Er nennt diese Oxydation das Gegenstück zu der allbekannten der Aldehyde zu Carbonsäuren:

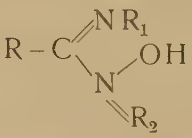
---

[1]) Annal. 252, 170 [1889].
[2]) B. 23, 11 [1890].
[3]) B. 25, 27 [1892].
[4]) B. 32, 1781 [1900].



und will damit plausibel machen, dass die Oximidoformel für die Hydroxamsäure zu wählen ist.

Für die Säureamidderivate des Hydroxylamins wurde bisher die Konstitutionsformel b)  wohl nur auf Grund der ausgesprochenen sauren Natur der Verbindung bevorzugt.

Allein es ist daran zu erinnern, dass die von Ley[1]) aufgefundenen Oxyamidine  ebenfalls deutlichen Säurecharakter besitzen, da sie befähigt sind, mit einem Aequivalent gewisser Metalle sehr gut charakterisierte Salze zu bilden. Aus diesem Grunde dürfte auch für die Amidoxime die Formel b_1) nicht ausgeschlossen sein. Tiemann und Krüger[2]) verweisen auf die Formel b) u. a., weil das Benzenylamidoxim, das doch auch als Isonitrosobenzylamin, [R – C(NOH)NH_2] betrachtet werden kann, primäre Aminreaktionen zeigt.

---

[1]) B. 31, 2126 [1898].
[2]) B. 17, 1685 [1884].

Eine wichtige Stütze der Oximformel a) und b) für die beiden Körperklassen liegt nun darin, dass sich dieselben bei der Schwefligsäurereaktion ganz den Oximen entsprechend verhalten, d. h. nicht zu den Amiden

$$R-C\begin{matrix}\diagup NHOH\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix} \longrightarrow R-C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix}$$

resp. Amidinen

$$R-C\begin{matrix}\diagup NHOH\\ \diagdown\!\!\diagdown NH\end{matrix} \longrightarrow R-C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown\!\!\diagdown NH\end{matrix}$$

reduziert werden können.

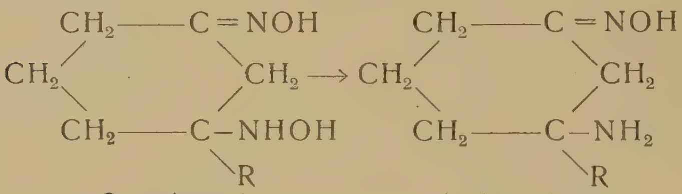
Diese Stoffe konnten selbst bei lange dauernder Einwirkung der schwefligen Säure nicht spurenweise aufgefunden werden. Die obigen tautomeren Nebenformen scheinen deshalb — wenigstens unter den gewählten Versuchsbedingungen — nicht in Betracht zu kommen.

Die Schwefligsäurereaktion, in der oben geschilderten Form, wird auch in anderen Fällen mit Erfolg zur Konstitutionsbestimmung der Hydroxylaminderivate herangezogen werden können.

So wird sich entscheiden lassen, ob dem Anfangsgliede der Hydroximsäuren eine von den übrigen Stoffen dieser Klasse abweichende Konstitution zukommt. Bekanntlich haben Nef und Biddle aus gewissen Reaktionen der Formhydroxamsäure geschlossen, dass dieser die Konstitution $H-C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown NHOH\end{matrix}$ zukommen

müsste. Ferner wird sich vermittels der Schwefligsäurereaktion eine Entscheidung treffen lassen, ob dem in der Literatur[1]) beschriebenen komplizierten Hydroxylaminkörper $C_6H_5CH(NHCO_2C_2H_5)C\begin{smallmatrix}\nearrow NH \\ \searrow NHOH\end{smallmatrix}$ Urethanophenylacetoxamidin, der in vielen Punkten von den Amidoximen abweichende Eigenschaften zeigt, die ihm zuerteilte Formel zukommt.

Nach allem ist auch ferner vorauszusehen, dass sich die von Harries[2]) entdeckten, sich von gewissen ungesättigten cyklischen Ketonen ableitenden Oxyaminooxime z. B.:



Oxaminooxim Aminooxim

mit Hilfe der Schwefligsäurereaktion zu den Aminooximen reduzieren lassen werden, wodurch eine weitere Stütze für die Konstitution dieser Körper erbracht wäre.

Schliesslich sei erwähnt, dass sich die Konstitution der von Ley[3]) entdeckten Oxyamidoxime $(R-C\begin{smallmatrix}\nearrow NOH \\ \searrow NHOH\end{smallmatrix})$ dadurch einwandfrei beweisen liess, dass sich diese

---

1) Fr. Lehmann B. 34, 366 (1901).
2) B. 32, 1340 [1899].
3) B. 31 2126 [1898].

Stoffe vermittels der Schwefligsäurereaktion glatt in die Amidoxime überführen liessen (siehe Teil III).

Die Einwirkung von schwefliger Säure hat noch insofern ein Interesse, als sie eine der wenigen Reaktionen darstellt, in denen das Hydroxylamin als Oxydationsmittel fungiert, was aus folgendem Schema ersichtlich ist:

höhere Oxydat.-Stufe		niedere Oxydat.-Stufe	
H_2NOH	+	SO_2H_2O	↓
niedere Oxydat.-Stufe		höhere Oxydat.-Stufe	
H_2NH	+	SO_3OH_2	

Endlich sei noch darauf hingewiesen, dass der Schwefligsäurereaktion auch ein gewisser präparativer Wert zukommen kann, wenn es sich um die Darstellung der reinen sekundären Basen $(XC_6H_4CH_2)_2NH$ handelt, die frei sind von Spuren der primären und tertiären Basen. Bekanntlich hat Behrend[1]) gezeigt, dass Benzylchlorid und seine Derivate mit Hydroxylamin glatt unter Bildung der sekundären Hydroxylamine $(XC_6H_4CH_2)_2NOH$ reagieren, und diese sind, wie gezeigt ist, quantitativ zu sekundären Aminen reduzierbar.

---

[1]) B. 22, 384 [1889].

A. Primäre und sekundäre Alkylhydroxylamine.

Dass die aromatischen primären Hydroxylamine vom Typus des Phenylhydroxylamins durch schweflige Säuren und Sulfit in die Sulfaminsäuren verwandelt werden können, wurde schon von Brettschneider[1]), Bamberger[2]) etc. gezeigt.

Diese Sulfaminsäuren haben die Eigenschaft, leicht intramolekular in sulfurierte Aniline überzugehen.

Eine derartige Umlagerung findet bei den Hydroxylaminen von aliphatischem Charakter nicht statt, weshalb diese ausschliesslich von mir untersucht wurden.

1. β Dibenzylhydroxylamin.

$$(C_6H_5CH_2)_2:NOH$$

Eine Reduktion dieses Körpers wurde schon durch Ley und Holzweissig[3]) vorgenommen. Die Nachprüfung ergab folgendes Resultat: 9 g β Dibenzylhydroxylamin wurden in 75 ccm absolutem Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit schwefliger Säure gesättigt.

Nach 3—4 Stunden wurde der Alkohol unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand mit verdünnter Natronlauge versetzt, im Scheidetrichter geschüttelt und ausgeäthert.

---

[1]) J. f. pr. Ch. 55, 285 [1897].
[2]) Ber. 32, 1781 [1900].
[3]) Ber. 36, 18 [1903].

Nach dem Abdestillieren der vorher getrockneten, ätherischen Lösung blieb eine gelbe Flüssigkeit zurück, die mit Salzsäure versetzt sofort zu einem weissen Kristallbrei, dem salzsauren Dibenzylamin $(C_6H_5CH_2)_2NH, HCl$ erstarrte. Aus heissem Wasser umkristallisiert schmolz dieses bei 256⁰, was genau mit dem für salzsaures Dibenzylamin angegebenen Schmelzpunkt übereinstimmt.[1])

Die Ausbeute war quantitativ.

Im Anschluss hieran wollte ich das Verhalten eines Körpers, der einige negative Gruppen im Moleküle enthält, gegen schweflige Säure prüfen.

2. β Di(p)dinitrobenzylhydroxylamin.

$$[(NO_2)C_6H_4CH_2]_2N-OH$$

β Di(p)dinitrobenzylhydroxylamin wurde nach dem Verfahren von Behrend und Koenig[1]) dargestellt.

2,2 g des Hydroxylaminderivates wurden unter Erwärmen in 180 ccm absolutem Alkohol gelöst. Nachdem die Lösung sich etwas abgekühlt hatte, wurde ca. 20 Minuten ein nicht zu heftiger Strom gut getrockneter schwefliger Säure eingeleitet, wobei eine lebhafte Temperaturzunahme zu bemerken war. Nachdem das Einleiten beendet war, überliess ich die stark nach schwefliger Säure riechende Lösung ca. 3 Stunden sich selbst. Hierbei schied sich ein

---

[1]) Annal. 263, 188 [1891].

weisser Niederschlag in geringer Menge aus. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterblieb eine weisse (schwach gelbliche) Kristallmasse, die sich aus heissem Alkohol gelblichweiss und aus heissem Wasser reinweiss abschied. Der Schmelzpunkt der so entstandenen Sulfosäure $[(NO_2)C_6H_4CH_2]_2NSO_2OH$ lag bei 183°. Der Körper zeigt saure Reaktion, ist in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich.

Die Analyse ergab:

A) aus Wasser umkristallisiert

0,1191 g : V = 10,75 ccm P = 754,5″ T = 20°,

B) aus Alkohol umkristallisiert

0,1097 g : V = 10 ccm P = 756,5″ T = 15,4°.

Für $[(NO_2)C_6H_4CH_2]_2NHSO_2OH + 1$ aq

gefunden	berechnet
10,23 % N	
10,61 % N	
10,42 % N	10,28 % N

Dass eine schwefelhaltige Substanz vorgelegen hat, wurde auch dadurch nachgewiesen, dass nach dem Verseifen mit Barytwasser der Schwefel im Filtrat gefunden wurde, während die freie (unten beschriebene) Base zurückblieb.

Bei einer Wiederholung der Reduktion wurden 6 g β Di(p)dinitrobenzylhydroxylamin in 500 ccm absolutem Alkohol gelöst. In diesem Falle wurde ca. 40 Minuten schweflige Säure in die Lösung geleitet.

Diesmal liess ich die Flüssigkeit über Nacht stehen, ohne dass sich etwas ausgeschieden hatte, und dann wurde die Operation wie im ersten Falle fortgesetzt. Es blieben nun seidenglänzende, schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 185–187° zurück.

Die Sulfosäure liess sich — ausser mit dem schon oben erwähnten Barytwasser — auch mit verdünntem Ammoniak und mit Natronlauge verseifen.

Bei der Verseifung mit Natronlauge in der Wärme schied sich die freie Base erst ölförmig ab und erstarrte dann zu einer gelben Kristallmasse.

Diese wurde nach Strakosch[1]) aus heissem Alkohol umkristallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt 93–95°. Wurde jedoch Ammoniak als Verseifungsmittel angewandt, so fiel die Base ursprünglich rein weiss aus und zeigte dann den Schmelzpunkt 97°.

Beim Stehen wurden die rein weissen Kristalle nach einiger Zeit erst hellgelb und schliesslich rötlichgelb gefärbt, ohne dass anscheinend mit dieser Färbung eine Zersetzung erfolgte.

Nahm ich die weissen Kristalle in Aether auf und dunstete die Lösungsmittel in einem dunklen Vakuumexsikkator ab, so erhielt ich immer nur die gelbe Modifikation. Die Ueberführung des gelben Produktes in den weissen Körper wollte mir aber bisher nicht gelingen.

[1]) B. 16, 1056 [1873], Strakosch gibt den Schmelzpunkt 93° an.

So erhielt ich beim Schmelzen des gelben Körpers, unter Einimpfen einiger weisser Kristalle, immer nur gelbe Kristalle.

Ebenso erhielt ich dasselbe gefärbte Material beim Behandeln der weissen Kristalle, unter Einimpfen von ein paar Körnchen des gelben Körpers. Es sei noch erwähnt, dass ich eine Probe des ursprünglich rein weissen Präparates in ein Glasrohr eingeschlossen hatte. — Nach ungefähr $^1/_4$ Jahr lagen dunkelgelbe bis bräunliche Nadeln vor mir, die jetzt den Schmelzpunkt 92° zeigten.

Aus den angeführten Schmelzpunkten und der folgenden Analyse geht wohl hervor, dass ich das erwartete Di(p)dinitrobenzylamin vor mir hatte.

Die Analyse ergab:

0,0809 g : V = 10,40 ccm P = 748″ T = 15,2°.

Für $[(NO_2)C_6H_4CH_2]_2NH$

gefunden	berechnet
14,81 % N.	14,63 % N

Angewandt (d. h. der Reduktion unterworfen) wurden: 6,00 (2,20) g des Hydroxylaminkörpers, 5,48 (1,99) g der freien Base wurden wiedergewonnen, also war der Verlauf der Reaktion:

$$[(NO_2)C_6H_4CH_2]_2NOH \downarrow$$
$$[(NO_2)C_6H_4CH_2]_2NSO_3H \downarrow$$
$$[(NO_2)C_6H_4CH_2]_2NH$$

in beiden Fällen quantitativ.

Aehnliche Farbenübergänge zeigte das Di(o)dinitrobenzylamin, zu dem ich nun komme.

3. Di(o)dinitrobenzylhydroxylamin.
$[(NO_2)C_6H_4CH_2]_2NOH$.

3 g Di(o)dinitrobenzylhydroxylamin wurden in der Wärme in 130 ccm absolutem Alkohol gelöst. Nachdem 20 Minuten schweflige Säure eingeleitet wurde, wobei sich die Lösung erwärmte, schied sich ein weisser Kristallbrei aus. Dieser wurde von der Mutterlauge durch scharfes Absaugen getrennt.

Ich sah in diesem Falle davon ab, das Zwischenprodukt zu untersuchen, sondern verseifte es direkt. Auch hier erhielt ich bei der Behandlung mit Natronlauge einen gelben, beim Schütteln mit Ammoniak einen rein weissen Körper, der sich auch beim Stehen wieder gelb färbte. Das entstandene Reduktionsprodukt hatte den Schmelzpunkt 98—99^0 (nach Strakosch[1]) Schmelzpunkt 99—100^0).

Der Verlauf der Reaktion war quantitativ, was man aus folgenden Zahlen ersieht:

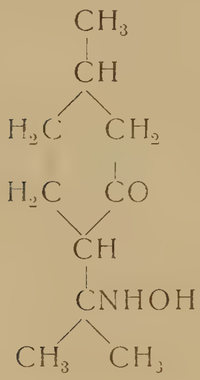
Angewandt: 3,00 g des Hydroxylaminderivates, wiedergewonnen: 2,71 g der sekundären Base, entsprechend 95,42 $^0/_0$ der theoretischen Ausbeute.

Einen weiteren Beweis für die Konstitution des Pulegonhydroxylamins habe ich durch die Reduktion dieses Körpers erbracht.

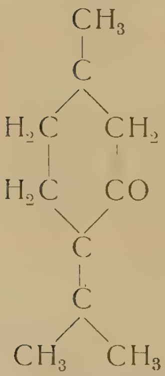
---

[1]) B. 6, 1056 [1873].

4. Pulegonhydroxylamin.



Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Pulegon:



erhält man unter gewissen Bedingungen einen Stoff, der zuerst für ein Oxim gehalten wurde, in Wirklichkeit aber ein primäres Hydroxylaminderivat darstellt, das durch Anlagerung von Hydroxylamin an die Doppelbindung im Pulegonmolekül entstanden ist und dem die zuerst genannte Formel zukommt.

Diese Formel wurde dadurch bewiesen, dass der Stoff, wie alle primären Hydroxylamine, bei denen die Gruppe (NH)OH an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, in einen Nitrosokörper übergeht.[1])

Dass im Pulegonhydroxylamin kein Isonitroso-

[1]) B. 32, 3357 [1899].

körper vorliegen kann, habe ich nun auch durch die Schwefligsäurereaktion bestätigen können.

Pulegonhydroxylamin wurde nach Beckmann und Pleissner[1]) durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Pulegon bei Gegenwart eines Ueberschusses von Natriumbicarbonat hergestellt. Ich erhielt (bei Anwendung des Schimmel & Co.'schen Produktes) ein ganz reines Präparat, welches ohne umkristallisiert zu werden, den verlangten Schmelzpunkt (157°) hatte.

4 g des Hydroxylamins wurden in 80 ccm absolutem Alkohol gelöst und in bekannter Weise mit schwefliger Säure behandelt, womit eine lebhafte Temperatursteigerung verbunden war.

Nach dem Stehen über Nacht wurde der Alkohol bei niederer Temperatur abgedampft. Es hinterblieb ein grünliches Oel, das mit Wasser aufgenommen und einige Zeit mit Natriumbicarbonat im Scheidetrichter geschüttelt wurde.

Dieses so entstandene Verseifungsprodukt wurde dann in eine ätherische Lösung übergeführt, die gründlich getrocknet werden musste.

Um das entstandene Pulegonamin zu identifizieren, führte ich es, auf folgende Weise, in einen Thioharnstoff[2]) $\mathrm{C{=}S}\begin{matrix} \diagup \mathrm{NC_{10}H_{18}O} \\ \diagdown \mathrm{NHC_6H_5} \end{matrix}$ über.

---

[1]) Annal. 262, 1 [1889].
[2]) Annal. 262, 15 [1889].

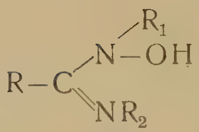
Zu diesem Zwecke versetzte ich die benzolische Lösung des Pulegonamin mit der molekularen Menge von Phenylsenfoel (siehe Beckmann und Pleissner) und erwärmte einige Zeit auf dem Wasserbade.

Der Thioharnstoff fiel darauf in weissen, glänzenden Blättchen aus. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol erhielt ich einen rein weissen Körper vom (verlangten) Schmelzpunkt 198°.

Auch hier war der Verlauf der Reaktion nahezu quantitativ. Die kleinen Differenzen sind wohl zweifellos durch die verschiedenen Operationen hervorgerufen worden.

Angewandt 4,00 g Hydroxylaminderivat,
wiedergewon. 6,42 g des Thioharnstoffes;
entsprechend 97,7 % der theoretischen Ausbeute.

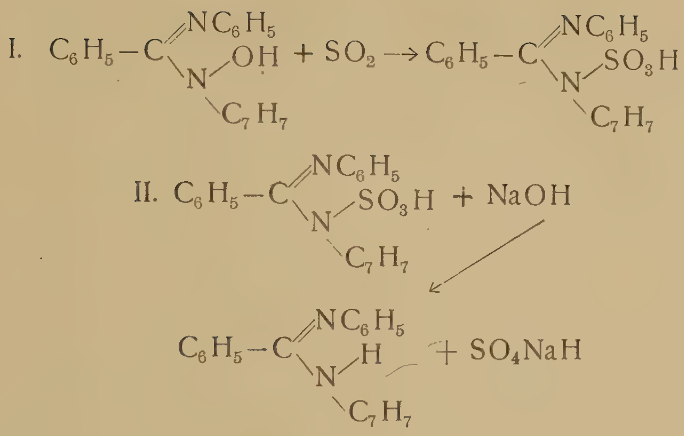
B. **Oxyamidine.**



Der Formulierung entsprechend, enthalten die Oxyamidine keine Isonitrosogruppe. Daher finden wir bei diesen Verbindungen glatte Reduktion zu Amidinen, wie von Ley und Holzweissig[1]) bei den beiden isomeren 1—Phenyl—2,3 p. Tolyloxyamidin und 1—p. Tolyl—2,3 Phenyloxyamidin zuerst nachgewiesen wurde.

---

[1]) B. 36, 18 [1903].



Von anderen Oxyamidinen wurde noch:
1 - β Naphtyl 2 - Phenyl 3 - Benzyl - oxyamidin der Reduktion unterworfen.

2 g des nach Ley[1]) dargestellten Oxyamidins wurden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst. In die Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur schweflige Säure eingeleitet, wodurch schwache Erwärmung eintrat. Nach sechsstündigem Stehen wurde das Reduktionsprodukt in der üblichen Weise isoliert.

Das Benzenyl-naphtyl-benzylamidin stellte weisse, glänzende Blättchen dar, die bei 114° schmelzen. Das Resultat der Stickstoffbestimmung: 0,1258 g : 9,5 ccm N bei 25° und 751″.

Gefunden	Berechnet
8,31% N	8,34% N.

---

1) B. 34, 2630 [1901].

Zur Kontrolle wurde das Amidin des Benzoyl-β-Naphtylamins aus dem Imidchlorid und das β-Benzylhydroxylamin in ätherischer Lösung dargestellt. Beide Produkte erwiesen sich als vollkommen identisch.

C. Aldoxime und Ketoxime.

Im Anschluss an die Oxyamidine unterwarf ich einige Aldoxime und Ketoxime, also Körper, die eine Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff aufweisen C = NOH, der Einwirkung von schwefliger Säure. In keinem Falle konnte die Spur eines Reduktionsproduktes aufgefunden werden, so dass ich die Ausgangsmaterialien selbst direkt nachweisen konnte oder sie in charakteristische Derivate überführte.

1. Benzantialdoxim.

$C_6H_5CH(:NOH)$

5 g reines bei 35° schmelzendes Benzantialdoxim wurden in absolut alkoholischer Lösung der Einwirkung von schwefliger Säure unterworfen. Als Endprodukt der Reaktion erhielt ich 4,85 g eines öligen Materiales, welches ich durch Behandeln mit Benzoylchlorid nach Beckmann[1]) in Benzaldoxim-Benzoat überführen konnte. Der Schmelzpunkt 101° des Körpers stimmte mit dem verlangten vollkommen überein.

[1]) B. 27, 308 [1894].

Nach der Reduktion wiedergewonnen:

4,85 g,

8,81 g Benzoat erhalten.

Demnach wären 97,7% des Oeles als unverändertes Benzaldoxim nachgewiesen. Die kleine Gewichtsdifferenz (0,21 g) ist fraglos auf unvermeidliche Versuchsfehler zurückzuführen.

Als nächstes Beispiel wandte ich ein halogenhaltiges Oxim und zwar p. Chlor-Benz-synaldoxim an.

Wie im vorhergehenden Falle, so erhielt ich auch hier kein Reduktionsprodukt.

Nach der Vorschrift von Erdmann und Schwächten[1]) verwandelte ich das (p) Chlorbenzantialdoxim in die Synverbindung.

2. (p) Chlor-Benz-synaldoxim.

$$\begin{array}{l} Cl-C_6H_4-CH \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\quad NOH \end{array}$$

1,5 g des Oxims wurden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit schwefliger Säure gesättigt, was unter Temperaturerhöhung vor sich ging.

Die Flüssigkeit stand wieder über Nacht, und nun wurde das Lösungsmittel bei 20° abgedampft.

Der Rückstand löste sich beim Schütteln in verdünnter Natronlauge vollkommen. In die alkalische

[1]) Annal. 260, 60 [1890].

Lösung leitete ich Kohlensäure und erhielt einen Brei von weissen Kristallen, deren Schmelzpunkt 107° [1]) war.

Es hatte also allem Anscheine nach nur eine intramolekulare Umlagerung stattgefunden, deren Endprodukt das p Chlor (anti) Benzaldoxim ist.

$$\begin{array}{c} ClC_6H_4CH \\ \quad\quad\;\, \| \\ \quad\; HON \end{array}$$

Zur Kontrolle führte ich das Chlorbenzaldoxim durch Behandeln mit Chlorbenzoyl in das Benzoat über. Ich erhielt einen rein weissen Körper, Schmelzpunkt 143°, der in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich ist.

Resultat der Analyse des Benzoats:

0,1292 g : V=6,31 ccm, P=748″, T=16°,

gefunden 5,60% — berechnet 5,41 %.

Es wurden:

angewandt 1,50 g des Chlor(syn)benzaldoxim,

wiedergewonnen 1,35 g des Chlor(anti)benzaldoxim.

Auch hier ist die Ausbeute so gut wie quantitativ zu nennen.

Genau wie die Aldoxime verhalten sich die Ketoxime bei der Behandlung mit schwefliger Säure.

3. Methylphenylketoxim.

$$CH_3-C(\cdot NOH)-C_6H_5$$

3,2 g Methylphenylketoxim wurden in 45 ccm absolutem Alkohol gelöst.

---

[1]) Erdmann gibt als Schmelzpunkt 106—107° an, siehe Annal. 260, 63.

Die schweflige Säure, welche ca. 20 Minuten eingeleitet wurde, rief hier keine Temperaturerhöhung hervor.

Zum Nachweis des unveränderten Ausgangsmaterials wurde der Destillationsrückstand in Aether aufgenommen und mit der äquivalenten Menge (p) Nitrobenzoylchlorid versetzt. Es fiel sofort eine Masse gelber Kristalle aus.

Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich gelbe, nadelförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 170°. Aus den folgenden Angaben ist zu ersehen, dass ich das Nitrobenzoat:

$$CH_3C(:NOCOC_6H_4[NO_2])C_6H_5$$

vor mir hatte.

Resultat der Analyse:

0,1786 g: V=15,66 ccm, P=750″, T=18°,

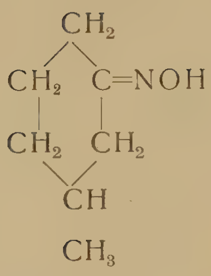
gefunden	berechnet
9,92 % N	9,86 % N

Angewandt 3,2 g des Ketoxims,
wiedergewonnen 6,95 g des Nitrobenzoates.

Die Ausbeute betrug 103,3 %, d. h. das Ausgangsmaterial wurde nahezu quantitativ in das Derivat übergeführt. Also auch hier wirkte die schweflige Säure nicht (nachweislich) reduzierend.

Schliesslich unterwarf ich nun noch ein cyklisches Ketoxim der Einwirkung von schwefliger Säure.

4. Methylcyclohexanonoxim.

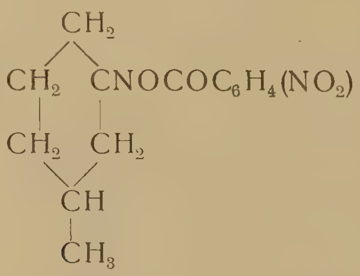


5 g des Methylcyclohexanonoxims[1]) wurden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und dann ca. 20 Minuten mit schwefliger Säure behandelt.

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbliches Oel, welches mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt wurde.

Die alkalische Lösung wurde ausgeäthert, der Aether getrocknet und zu dieser Lösung die äquivalente Menge (p)Nitrobenzoylchlorid gegeben. Nach einigem Schütteln fällt das Nitrobenzoat in rein weissen Kristallen vom Schmelzpunkt 140° aus.

Nach dem Resultat der nachstehenden Stickstoffbestimmung können wir annehmen, den folgenden Körper vor uns zu haben:



[1]) Zeigte den Schmelzpunkt 43°, siehe Tiemann und Schmidt B. 29, 903 [1896].

Resultat der Stickstoffbestimmung:

0,0749 g : V=6,55 ccm, P=758″, T=14,9°,

gefunden	berechnet
10,20 % N	10,15 % N,

Angewandt 5 g Methylcyclohexanonmonoxim, wiedergefunden 11,02 g des Nitrobenzoates.

Demnach betrug die Ausbeute 101,2 % (+ 0,13 g), d. h. eine Reduktion hat absolut nicht stattgefunden.

D. Hydroximsäure und Amidoxim.

Zum Schlusse endlich unterwarf ich die Benzhydroximsäure und das Benzenylamidoxim der Untersuchung.

Keiner der beiden Körper gab die Spur eines Reduktionsproduktes. In beiden Fällen liess sich das Ausgangsmaterial bequem zurückgewinnen.

1. Benzhydroximsäure.

$C_6H_5C(:NOH)OH.$

2,9 g Benzhydroximsäure wurden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst. Beim Einleiten von schwefliger Säure in die Lösung erwärmte diese sich fast gar nicht. Nachdem das Produkt vier Stunden gestanden hatte, dampfte ich den Alkohol bei 25—30° fort. Es hinterblieb ein Destillationsrückstand, der aus einer rein weissen Kristallmasse bestand, die nach dem Abpressen den Schmelzpunkt 124° [1]) zeigte. Die

[1]) Siehe Werner B. 25, pg. 27 [1892].

schweflige Säure schien also hier überhaupt nicht eingewirkt zu haben.

Die Ausbeute an unverändertem Material war quantitativ.

Endlich wendete ich mich einem Derivat der Benzhydroximsäure zu.

2. Benzenylamidoxim.

$C_6H_5C(:NOH)NH_2$.

2,4 g Benzenylamidoxim vom Schmelzpunkt 79° [1]) wurden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst. Beim Einleiten eines Stromes schwefliger Säure erwärmte sich die ursprünglich farblose Lösung unter Gelbfärbung recht lebhaft.

Ich liess das Reaktionsprodukt über Nacht stehen und destillierte dann den Alkohol im Vacuum ab. Es hinterblieb ein gelbes, zähes Oel, das mit Aether aufgenommen und mit Natriumcarbonat verseift wurde.

Nach dem Abdampfen des Aethers blieb schliesslich das reine Benzenylamidoxim mit dem ursprünglichen Schmelzpunkt 79° [1]) zurück.

Das Material hatte sich also, wie zu erwarten war, nicht verändert.

Auch in diesem Falle war die Ausbeute quantitativ, denn ich erhielt 98,7 % zurück.

Angewandt 2,40 g, wiedergewonnen 2,36 g.

---

[1]) Genau den Angaben von Pinner entsprechend: B. 17, 184 [1884].

III.

Ueber einige Oxyamidoxime.

III.

Ueber einige Oxyamidoxime.

Dieser Teil der Arbeit steht mit dem ersten Teil insofern in Zusammenhang, als zuerst versucht wurde, von der Knallsäure C:NOH ausgehend das Anfangsglied der Oxyamidoxime $\mathrm{H-C}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\mathrm{NOH}}{\diagdown\mathrm{N}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\mathrm{H}}{\diagdown\mathrm{OH}}}$ einer von Ley[1]) aufgefundenen, wenig untersuchten Körperklasse darzustellen.

Leider sind diese Versuche ohne Ergebnis geblieben (siehe Seite 79 dieser Arbeit), wie denn auch Nef[2]) schon berichtet, dass es ihm, auf einem von meinem abweichenden Wege, nicht gelungen sei, diesen Körper zu erhalten. Da diese Klasse von Hydroxylaminderivaten nur ganz oberflächlich studiert ist, hatte es ein Interesse, die früher von Ley[1]) begonnenen Untersuchungen fortzusetzen.

Nach der Bildungsweise aus den Hydroximsäurechloriden und Hydroxylamin zufolge der Gleichung:

$$\mathrm{R-C}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\mathrm{NOH}}{\diagdown\mathrm{Cl}} + \mathrm{HN(OH)H} = \mathrm{R-C}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\mathrm{NOH}}{\diagdown\mathrm{NHOH}} + \mathrm{HCl}$$

wurde geschlossen, dass diese Stoffe die Oximido- und

1) B. 31, 2126 [1898].

2) Ann. 280, 263 [1894].

die primäre Hydroxylamingruppe enthielten. Die Anwesenheit einer sauren Hydroxylgruppe verrät sich durch die Fähigkeit, mit Kupferoxyd ein Salz zu bilden, weiter ist das Benzenyloxyamidoxim durch starkes Reduktionsvermögen ausgezeichnet. Wie Ley ferner fand, spaltet das Oxyamidoxim sehr leicht, z. B. beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid Benzonitril ab, verhält sich also ähnlich wie die Synoxime, besonders die der aliphatischen Reihe, und es ist wahrscheinlich, dass das Oxyamidoxim ebenfalls ein Synoxim darstellt.

$$\begin{array}{c} R-CNHOH \\ \| \\ NOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R-C \\ ||| \\ N \end{array}$$

Die anderen Spaltungsprodukte wurden jedoch noch nicht genauer untersucht. Wie ich fand, besitzt das Benzenyloxyamidoxim auch schwachbasische Eigenschaften, die sich aus dem Vorhandensein der Gruppe NH(OH) erklären. Es gelang, ein Chlorhydrat darzustellen, das, wie die Messung der elektrischen Leitfähigkeit zeigte, beträchtlich hydrolysiert ist. Daneben habe ich das Benzenylamidoxim $C_6H_5-C\begin{array}{l} /\!\!/ NOH \\ \backslash NH_2 \end{array}$ in bezug auf seine basischen Eigenschaften untersucht.

Das Chlorhydrat dieser Base ist nach den Werten der elektrischen Leitfähigkeit ebenfalls hydrolytisch gespalten, jedoch schwächer als das Oxyamidoxim. Dieses ist demnach auch die schwächere Base. Auch darin liegt eine gewisse Stütze für das Vorhandensein

einer Hydroxylgruppe und damit für die obige den Oxyamidoximen zuerkannte Formel.

Das Amidoxim verhält sich zum Oxyamidoxim wie ein primäres Amin zu einem primären Hydroxylaminkörper.

Stärkere Base:	Schwächere Base:
$RC(:NOH)NH_2$	$RC(:NOH)NH(OH)$
RCH_2NH_2	$RCH_2NH(OH)$.

Der Beweis für die von Ley[1]) angenommene Formel wurde nun auf zwei Wegen erbracht.

1. Durch den Nachweis der Gruppe $-NHOH$; die Substanz reagiert mit Aldehyden, was bekanntlich sowohl für α- als für β-substituierte Hydroxylamine charakteristisch ist:

$$R-CHO + H_2N(OR_1) = RCH:NOR_1 + H_2O$$
$$R-CHO + HNR_1(OH) = \underbrace{RCH-NR_1}_{O} + H_2O$$

Die mit Benzaldehyd erhaltenen Produkte konnten nicht zur Kristallisation gebracht werden, wohl aber gelang es, das Oxyamidoxim mit Formaldehyd zu kondensieren.

Auch bei diesem Kondensationsprodukte machte sich die Tendenz zur Benzonitrilbildung stark bemerkbar.

2. Gelang es, die Oxyamidoxime

$$C_6H_5C\begin{matrix}\nearrow NOH \\ \searrow NHOH\end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_4(NO_2)C\begin{matrix}\nearrow NOH \\ \searrow NHOH\end{matrix}$$

---

[1]) B. 31, 2126 [1898].

mit Hilfe von schwefliger Säure zu entsprechenden Amidoximen zu reduzieren. Nach dem im zweiten Teil dieser Arbeit Mitgeteilten ist die Schwefligsäure - Reaktion zum Nachweis der Gruppe NH (OH) geeignet. Durch die Entstehung eines Amidoximes ist zugleich auch die Anwesenheit der Gruppe =NOH in den ursprünglichen Körpern nachzuweisen, da diese Gruppe bei der genannten Reaktion intakt bleibt, und daher ist die Konstitutionsformel

$$R-C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NOH \\ \diagdown NHOH\end{matrix} \quad \text{begründet.}$$

Experimenteller Teil.

Die Darstellung des schon von Ley[1]) kurz beschriebenen Benzenyloxyamidoxim ist mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft. Im allgemeinen arbeitete ich auch nach Leys[1]) Vorschrift. Doch wird die Arbeit wesentlich erleichtert und die Ausbeute verbessert, wenn man von reinem Benzaldoxim ausgeht.

Dieses stellte ich folgendermassen dar: $1^1/_4$ Moleküle salzsaures Hydroxylamin (das technische Produkt ist genügend rein) wurden mit der äquivalenten Menge Natronlauge versetzt, und zu dieser wässerigen Hydroxylaminlösung gab ich 1 Mol Benzaldehyd, hierzu wurden endlich 2 Mol Natronlauge gefügt. Um Ver-

[1]) B. 31, 2126 [1898].

unreinigungen des Benzaldehyds, welche nicht mit Hydroxylamin unter Oximbildung reagieren, zu entfernen, wird die erhaltene Lösung ausgeäthert, sodann mit Kohlensäure gefällt und das erhaltene Oxim in Aether aufgenommen.

Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat (geglüht), und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das zurückbleibende ölige Benzaldoxim im Vakuum destilliert, über Schwefelsäure gebracht, und endlich lässt man es in einer Kältemischung auskristallisieren.

Dieses genügend reine Produkt wurde nun nach Werner[1]) in chloroformischer Lösung mit gut getrocknetem Chlor gesättigt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels, in einem mit Paraffin und Kali beschickten Vakuum-Exsikkator, erhielt ich das Benzhydroximsäurechlorid zum grössten Teil gut kristallisiert.

In folgender Weise wurde das erhaltene Chlorid in Benzenyloxyamidoxim übergeführt:

Zu einer ätherischen Lösung von etwa 10 g des Chlorids gab ich eine neutrale, alkoholische Lösung von Hydroxylamin[2]), und zwar kamen auf 1 Mol des Benzenylkörpers $1^1/_4$ Mol Hydroxylamin. Das Reaktionsprodukt liess ich über Nacht stehen und

---

[1]) B. 27, 2197 [1894].

[2]) Darstellung der Hydroxylaminlösung: Reines, salzsaures Hydroxylamin wird unter Erwärmen in absolutem Alkohol gelöst und dann mit der äquivalenten Menge Natriumaethylat versetzt. Ein Ueberschuss an Natrium ist durchaus zu vermeiden.

dampfte das Lösungsmittel dann bei ca. 20° im Vakuum ab. Der Destillationsrückstand wurde mit Wasser aufgenommen, dann ausgeäthert, und schliesslich habe ich die ätherische Lösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Wird das Lösungsmittel jetzt im Vakuum abgedampft, so hinterbleibt das Benzenyloxyamidoxim direkt in gut ausgebildeten Kristallen.

Neben dem Oxyamidoxim wurde in einigen Fällen noch ein anderer, rein gelb kristallisierender Körper beobachtet, welcher nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels von dem Reaktionsprodukt

$$(C_6H_5C\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{NOH} + H_2NOH)$$

zurückblieb und der im Wasser unlöslich ist. Die Versuche über diesen Körper konnten noch nicht abgeschlossen werden.

Das Benzenyloxyamidoxim zeigt den Schmelzpunkt 115° [1]). Es ist in Alkohol, Aether, Benzol und Essigester sehr leicht, in Wasser etwas weniger löslich und in Ligroin unlöslich.

Der Körper zersetzt sich schon beim längeren Aufbewahren, besonders in geschlossenen Gefässen, unter Bildung von Benzonitril. Den gleichen Zerfall zeigt die wässerige Lösung nach einiger Zeit.

Durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung des Benzenyloxyamidoxims fällt ein weisser

[1]) Es zersetzt sich bei dieser Temperatur unter Gasentwicklung.

Körper aus, den man — was aus der folgenden Chlorbestimmung ersichtlich ist — als salzsaures Benzenyloxyamidoxim zu betrachten hat.

Chlorbestimmung:

0,1299 g ergaben 0,0987 g AgCl.

Demnach:	gefunden	berechnet
	18,79 % Cl	18,83 % Cl.

Um festzustellen, welcher Unterschied zwischen der hydrolytischen Spaltung des dargestellten salzsauren Salzes und der des salzsauren Benzenylamidoxims existiert, bestimmte ich jetzt die molekulare Leitfähigkeit der beiden salzsauren Salze.

Die Ausführung der Leitfähigkeitsbestimmungen geschah nach der Kohlrauschschen Methode in der von Ostwald angegebenen Weise bei einer Temperatur von 25 °C. Als Leitfähigkeitsgefäss wurde das von Arrhenius gebraucht. Der Widerstand ist überall auf reziproke Ohm berechnet worden.

Ich gebe in folgendem die Resultate der beiden Versuche mit den verschiedenen Körpern nebeneinander an:

v	$C_6H_5C{=}NOH$, $\diagdown N(H)OH\,HCl$	$C_6H_5C{=}NOH$, $\diagdown NH_2HCl$
64	122,3	95,0
128	140,2	101,6
256	163,9	108,0
512	195,3	118,4
	$\Lambda_{512} - \Lambda_{64} = 73,0$	$\Lambda_{512} - \Lambda_{64} = 23,4$

Aus der Differenz der Λ-Werte bei gleichen Verdünnungen folgt, dass das Oxyamidoxim sich mehr hydrolytisch gespalten hat als das Amidoxim.

Kondensationsprodukt des Benzenyloxyamidoxims mit Formaldehyd.

Aus gleichen Molekülen Benzenyloxyamidoxim und Formaldehyd bildet sich ein Kondensationsprodukt, welches wohl nur der Formel

$$C_6H_5C(:NOH)N - CH \quad \text{(N und CH durch O verbunden: } \diagdown O \diagup \text{)}$$

entsprechen kann.

Zu einer wässerigen $40\,^0/_0$igen Lösung von Formaldehyd wurde eine alkoholische Lösung von Benzenyloxyamidoxim gefügt und 10 Minuten lang auf $40-50^0$ erwärmt. Nach dem Abkühlen kristallisiert das Kondensationsprodukt in schönen Nadeln aus, die sofort rein sind und bei 110^0 unter Zersetzung schmelzen.

Resultat der Stickstoffbestimmung:

0,1071 g : V = 16,3 ccm P = 750″ T = 20^0,

	gefunden	berechnet
Für $C_8H_8O_2N_2$:	$17{,}18\,^0/_0$ N	$17{,}07\,^0/_0$ N.

Der Körper bildet weisse Nadeln, die sich in Alkohol leicht, in Aether weniger leicht lösen und in alkoholischer Lösung eine violette Eisenchloridreaktion geben. Der Körper neigt ebenfalls zur Abspaltung von Benzonitril. Wird das Kondensationsprodukt mit

konzentrierter Salzsäure übergossen und schwach erwärmt, so tritt unter heftiger Reaktion eine Ausscheidung von Benzonitril ein.

Reduktion des Benzenyloxyamidoxim.

2, 3 g Benzenyloxyamidoxim wurden in der nötigen Menge absolutem Alkohol gelöst, und in diese Lösung leitete ich etwa 20 Minuten einen gut getrockneten Strom schwefliger Säure. Hierauf liess ich das Reaktionsprodukt ungefähr 4 Stunden stehen, dampfte den Alkohol im Vakuum ab, nahm den Rückstand mit Wasser auf, verseifte mit verdünnter Natronlauge und zog die wässerige Lösung mit Aether aus.

Nach dem Verdampfen dieses Lösungsmittels hinterblieb das erwartete Benzenylamidoxim

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NOH \\ \diagdown NH_2\end{matrix}$$ vom Schmelzpunkt 79—80°. [1])

Diese Ausbeute betrug 99,2 %, war also als quantitativ zu betrachten.

In der Erwartung, dass durch die Einführung einer Nitrogruppe in den Benzolkern das Oxyamidoxim beständiger wird, wurde

(p) Nitrobenzenyloxyamidoxim

$$C_6H_4(NO_2)C\begin{matrix}\diagup NOH \\ \diagdown NHOH\end{matrix}$$ dargestellt.

---

[1]) Krüger, B. 18, 1053 [1885].

Um zu dem (p) Nitrobenzenyloxyamidoxim zu gelangen, bereitete ich nach dem Verfahren von Gabriel und Herzberg[1]) (p) Nitrobenzaldoxim und zwar durch Einwirkung von Hydroxylamin auf (p) Nitrobenzaldehyd.

In die chloroformische Lösung des Oxims leitete ich Chlor und kam so zu dem von Werner[2]) beschriebenen (p) Nitrobenzhydroximsäurechlorid

$$(NO_2)C_6H_4CCl(:NOH),$$

welches den verlangten Schmelzpunkt 115° hatte.

Die ätherische Lösung des genannten Chlorids (1 Mol) wurde zu der neutralen, alkoholischen Hydroxylaminlösung ($1\frac{1}{4}$ Mol) gegeben. Sofort nach dem Vermischen beider Lösungen trat eine Reaktion ein, und das Reaktionsprodukt färbte eine verdünnte, alkoholische Eisenchloridlösung dunkelgrün.

Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand nach dem Umkristallisieren aus Essigäther und Ligroin in rein gelben Kristallen erhalten. Der Zersetzungspunkt lag bei 123°, falls bei der Bestimmung dieses Punktes die Substanz in das auf etwa 90° vorgewärmte Bad gebracht wurde.

Das Resultat der Stickstoffbestimmung:

0,1537 g : 29,1 ccm, 746,3″, 21°.

Für $C_7H_7O_4N_3$:	gefunden	berechnet
	21,16% N	21,32% N
	42,70% C	42,64% C
	3,55% H	3,55% H.

---

[1]) Krüger, B. 16, 2000 [1883]. [2]) B. 27, 2847 [1894].

Die letzten beiden Zahlen ergeben sich aus folgenden Daten:

Angewandt 0,2691 g,
gefunden 0,4213 g CO_2 und 0,1540 g H_2O.

Das Nitrobenzenyloxyamidoxim ist in Essigäther und Chloroform verhältnismässig leicht löslich, schwerer in Benzol und nahezu unlöslich in Wasser und Aether.

Wie schon erwähnt, zeigt es mit einer Lösung von Eisenchlorid in Alkohol eine intensive Grünfärbung.

Reduktion des (p) Nitrobenzenyloxyamidoxims.

1,9 g des Nitrobenzenyloxyamidoxims wurden in absolutem Alkohol gelöst. Durch diese Lösung liess ich einen Schwefligsäurestrom gehen. Nachdem das Reaktionsprodukt einige Stunden gestanden hatte, wurde der Alkohol abdestilliert. Den Destillationsrückstand habe ich mit Natriumcarbonat verseift und mit Aether aufgenommen.

Nach dem Abdestillieren des Aethers erhielt ich einen braungefärbten Rückstand, der aus heissem Wasser umkristallisiert den Schmelzpunkt 169°[1]) zeigte und in gelben Nadeln erschien.

Das Resultat der Stickstoffbestimmung:

gefunden	berechnet
23,13% N	23,20% N

für $C_7H_7N_3O_3$.

0,2016 g : V = 41,20, P = 752″, T = 20°.

---

1) Weise B. 22, 2418 [1889].

Ich hatte also das erwartete (p) Nitrobenzenylamidoxim vor mir, und zwar betrug die Ausbeute 99%.

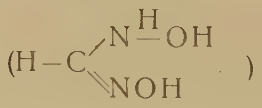
—

Spaltung des Nitrobenzenyloxyamidoxims.

Die beim Benzenyloxydamidoxim beobachtete Tendenz zur Spaltung im Sinne der Synoxime findet man beim Nitrobenzenyloxydamidoxim wieder und zwar gelang es, das (p) Nitrobenzonitril durch Schmelzpunktsbestimmung nachzuweisen.

Beim schwachen Erwärmen des Nitrobenzenyloxyamidoxims mit Salzsäure scheidet sich ein schwachgelber Körper ab, der nach dem Auswaschen und Abpressen rein zurückbleibt und den Schmelzpunkt 145—148° zeigte. (Nach Sandmeyer[1]) B. 18, 1492 [1885], Schmelzpunkt 146°.)

Versuch zur Darstellung des Methenyloxyamidoxims.



Im Anschluss an die Untersuchung über Knallsäure sollte der Versuch der Darstellung des Anfangsgliedes der Gruppe der von Ley[1]) gefundenen Oxyamidoxime gemacht werden.

[1]) B. 31, 2126 [1898].

Zu diesem Zwecke stellte ich nach Nef[1]) Knallnatrium her und verwandelte es durch Behandeln mit Salzsäure in wässeriger Lösung in Formylchloridoxim, das mit Aether aufgenommen wurde. Zu der ätherischen Lösung brachte ich eine neutrale Lösung von Hydroxylamin[2]) und liess dann das Produkt über Nacht stehen.

Endlich wurde das Lösungsmittel bei 18^0 unter vermindertem Druck abdestilliert. Es blieb eine schwachgelb gefärbte Flüssigkeit zurück, welche keine konstante Zusammensetzung hatte.

Leider war es nicht möglich — trotzdem die Versuche mehrfach verändert wurden — den interessanten Körper zu isolieren.

---

[1]) A. d. Ch. und Ph. 280 [1898].

[2]) Darstellung vgl. S. 69, Anmerk. 2.

LEBENSLAUF.

Am 10. März 1877 wurde ich zu Berlin, als Sohn des Kaufmannes B. Bennigson und seiner Frau Therese, geborene Türk, geboren. Ich bin evangelischer Religion. Mit meinem 6. Lebensjahre kam ich in Berlin auf die Schule, die ich im 15. Jahre verliess um Kaufmann zu werden.

Während meiner Lehrlingszeit war es mir gelungen, mir die für das Studium notwendige Vorbildung anzueignen, und habe ich den erforderlichen Nachweis auf der Luisenstädtischen Oberrealschule zu Berlin geführt.

Zuerst ging ich nunmehr auf die Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin, wo ich die Vorprüfung für das Diplomexamen und das Verbandsexamen bestand. Dort hörte ich Vorlesungen und arbeitete in den Laboratorien folgender Herren Professoren (der Kgl. Techn. Hochschule und Friedrich Wilhelms Universität zu Berlin): Emil Fischer, Gabriel, Hirschwald, von Knorre, Koch (Baukonstruktionslehre), Liebermann, Meyer (Maschinenkunde), Palzow, Rüdorff, Stavenhagen und Warburg.

Im Winter-Semester 1900/1 bezog ich die Kgl. Bayerische Julius Maximilians Universität zu Würzburg, wo ich im I. Chemischen Institut praktisch arbeitete. Hier begann ich im Winter 1902 unter Leitung des Herrn Priv. Doz. Dr. H. Ley meine Dissertation,

deren experimenteller Teil im Sommer 1904 in Leipzig von mir beendet wurde. Nach Leipzig ging ich — wegen der Versetzung des Herrn Prof. Dr. Hantzsch — im Winter 1903/1904.

An der Universität Würzburg hörte ich Vorlesungen und arbeitete in den Instituten folgender Herren Hochschullehrer: Prof. Beckenkamp, Prof. Hantzsch, Priv. Doz. Dr. Ley, Prof. Tafel und Prof. Wien.

Die Doktorprüfung legte ich am 17. Dezember 1904 ab.

Gern ergreife ich die Gelegenheit, meinen hochgeehrten Lehrern meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.